

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-288534

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月18日

B 01 D 71/02

5 0 0

8822-4D

C 01 B 3/56

A

9041-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 無電解Pd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-86307

⑰ 出 願 平2(1990)4月4日

⑱ 発 明 者 横 田 洋 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
⑲ 発 明 者 長 坂 浩 志 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
⑳ 出 願 人 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

無電解Pd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 耐熱性多孔質体表面をPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜で被覆したことを特徴とする水素分離膜。

(2) 触媒活性とした耐熱性多孔質体表面をパラジウム塩、銀塩、アンモニア又はアミン化合物の少なくとも一つからなる塩類、ヒドラジン又はヒドラジニウム塩の少なくとも一つからなる還元剤、アミノ多価醇酸又はその塩の少なくとも一つからなるキレート剤を含有し、かつパラジウム塩に対する銀塩の比率は生成すべきPd-Ag合金メッキ膜のパラジウム対銀の比率よりも小さく維持した無電解メッキ液に浸漬させて、その表面上にPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜をメッキして、被覆することを特徴とする水素分離膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水素透過速度が大きく、また耐熱性に優れ、水素毒性などを起こさない無電解Pd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

パラジウム膜により高純度の水素ガスを分離することは水素の精製方法として広く工業的に行なわれているが、パラジウム膜は従来金銀パラジウムを母体とし、被覆することによって製造され、支格株で支持して使用されてきた。パラジウム膜が金銀パラジウムだけからなるときには、水素雰囲気においてパラジウムはδ相が生成し、歪が生じ塑性変形するので、塑性変形を生じないように、また強度が大きくなるように、パラジウムと銀などの16族元素を合金化して用いることが考えられた。

上記の特許法により形成されるPd膜は薄い膜、水素透過速度が大きくなり、コストの面でも有利

であるが、従来的にも製造方法の間からも100 μm が障の限界であり、これよりも障いと各裂の発生や変形の問題を生じる。

これを解決する手段として、適当な支持体上にパラジウムを担持して薄層化する方法が考案され、例えば有機あるいは無機の多孔質体の膜の表面に、真空蒸着法やスパッタリング法を用いてパラジウムを薄層コーティングする方法が報告され、またセラミック多孔質体の表面に無電解メッキ法によりパラジウムの薄層を担持する方法が提案された(特開昭62-273029号公報)。この多孔質体にパラジウム薄層を担持したものは、水素透過速度が実用化されている金属膜のその6~15倍で、ほぼ金属膜の厚みに逆比例している。

しかし、この多孔質体にパラジウム膜が担持されたものは、300℃以下の温度で水素の存在下で酸化する可能性がある。そこで、パラジウムを担持した後に膜を二層メッキして加熱処理することにより合金化することが試みられ、パラジウムと膜の層は処理温度の上昇とともに拡散が起こり、

やがて膜内で両金属が均一組成で分布するようになるという(「化学工業」1989年11月号第40~41頁)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記の多孔質体に純パラジウム膜を担持したものにおいては、前述したように、水素雰囲気において300℃以下で水素化パラジウム(β相)が生成し、大きな体積増加を示すため、膜に各裂あるいは変形が生じ(水素脆性)、このため300℃以下の温度で使用できないのはもちろん、加熱・冷却で膜が破損するため、300℃以上の温度で使用する場合でも、耐久性の面で実用に耐えるものではなかった。

また、前記のパラジウムと膜の二層メッキ層を加熱処理する方法においては、膜全体に均一な組成の合金を得るには数 μm の距離を金属原子が一定の濃度になるまで拡散しなければならず、800℃近くの高温で、かつ長時間の加熱処理が必要であり、実際上均一な組成のPd-Ag合金膜を製造することは困難であった。このため、例えば結

果的に膜の状態にとどまった膜の部分は、膜内に水素透過速度が遅く、分離膜の性能を低下させ、パラジウムの状態にとどまった部分は、水素脆性を生じる等、多くの問題を有していた。

Pd-Ag合金膜は、水素脆性を起こさないだけでなく、水素透過速度も純パラジウムの1.5~4倍と大きい。多孔質体の表面上に均一なパラジウム合金膜を形成させる技術が要望されていた。しかし、電気メッキによるときは基体が導電体でなければならず、また基体の形状、状態によっては均一なメッキ膜を形成することができず、これまで基体のいかにかわらず、その表面に均一なPd-Ag合金メッキ膜を形成する手段になかった。

本発明は多孔質体の表面に均一なPd-Ag合金膜を有する水素分離膜及びその製造方法を得ることを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、下記の様式によって上記の目的を達成した。

(1) 耐熱性多孔質体表面をPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜で被覆したことを特徴とする水素分離膜。

(2) 触媒活性とした耐熱性多孔質体表面をパラジウム塩、塩塩、アンモニア又はアミン化合物の少なくとも一つからなる塩基、ヒドラジン又はヒドラジニウム塩の少なくとも一つからなる還元剤、アミノ多価醇類又はその塩の少なくとも一つからなるキレート剤を含有し、かつパラジウム塩に対する塩塩の比率は生成すべきPd-Ag合金メッキ膜のパラジウム対塩の比率よりも小さく維持した無電解メッキ液に接触させて、その表面にPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜をメッキして、被覆することを特徴とする水素分離膜の製造方法。

本発明において、耐熱性多孔質体は200℃以上の温度に耐える耐熱性を有し、処理すべき気体と反応性を有せず、かつ40~50,000Åの均一な小孔を有する多孔質体を使用するのが適当である。多孔質体の材質は金属膜又はセラミック

特開平3-288534(9)

が好ましい。例えばアルミナ等の無機体、ハイコール樹脂のような多孔質樹脂、ステンレス鋼焼結体などを備えることができる。また材質は無機物に限定されず、十分な耐熱性があれば有機物でもよい。多孔質体は、最初から多孔質でなくてもよく、緻密体上にPd-Ag合金を主成分とする無電解メッキ膜をメッキにより形成させた後、エッチング等により緻密体を多孔質化してもよい。

前記の無電解メッキ膜中にはその性能を向上させる他の元素を合金などの形で含有させることができる。

本発明の水素分離膜を製造するにさいしては、この多孔質体を洗浄後、触媒活性化処理を行い、その処理として例えば多孔質体表面に活性化したパラジウムを被覆する前処理を行う。この前処理（活性化処理）は、例えばSnCl₂溶液及びPdCl₂溶液による浸漬処理を交互に行うことによって好適な結果を得ることができる。SnCl₂溶液、PdCl₂溶液に加えてAgNO₃溶液への浸漬処理を行っても良い。これらの溶液による

処理を交互に行う際、一つの溶液の処理後、純水による十分な洗浄を行なうのが適当である。この前処理を行うことにより、後の無電解メッキにおいて、均質で均一な厚さのPd-Ag合金膜を形成させることができる。

次いで、この前処理した多孔質体の表面をパラジウム化合物及び銀化合物を含有する無電解メッキ液に浸漬させる。その浸漬のさせ方は、浸漬が最も一般的であるが、場合によっては吹付けなどの手段を採ることもできる。

本発明の製造方法で使用する無電解メッキ液に添加するパラジウム塩としては本質的にすべての2価パラジウム塩、塩体が使用できる。例えばPdCl₂、(NH₄)₂PdCl₆、Pd(CH₃COO)₂、Pd(NO₃)₂、PdSO₄等である。銀塩についても、水溶液になりえるすべての銀塩が使用できる。例えばAgNO₃、Ag₂SO₄、KAg(CN)₂、AgI、AgCN等である。

メッキ液中のパラジウム塩と銀塩との比率をパラジウム対銀のモル比で1:1としたときには、

ほとんど銀だけからなるメッキ膜が生成するように、メッキ液中のパラジウム塩と銀塩との比率（パラジウム対銀の比で表わす）と同じ比率をもつPd-Ag合金メッキ膜が生成されることがなく、生成するPd-Ag合金メッキ膜のパラジウム対銀のモル比は液中のモル比に対してずれている。メッキ液中の銀のモル比率と生成するPd-Ag合金メッキ膜中のAgのモル比率の関係を調べたところ、第2図に示すような関係にあることが明らかになった。したがって、メッキ液中のパラジウム塩に対する銀塩の比率（パラジウム対銀の比率として表わす）は、生成すべきPd-Ag合金メッキ膜のパラジウム対銀の比率よりも小さくする必要がある。

第2図に見られるようにメッキ液中のパラジウムに対する銀のモル比を大きくすると、Pd-Ag合金メッキ膜中の銀の組成割合が増す傾向にある。この関係により0から100%までの任意の組成を持つPd-Ag合金メッキ膜を得ることができる。Pd-Ag合金膜中の銀の含有割合は2

0〜30%（原子）とするのが水素透過速度を増大させる上で好ましい。ただし、メッキ液中のAg/Pdのモル比と膜中のAg/Pdのモル比の関係についてはメッキ条件、温度、pH、各種添加剤の濃度等で若干異なるため、各条件毎にその関係を把握する必要がある。

メッキ液の安定性と実用的なメッキ速度を得るためにはパラジウムと銀を合せた濃度が0.005〜0.05mol/lであることが好ましい。

塩基は、パラジウム及び銀の錯体形成、錯体の安定化、pH調整のために必要とされ、アンモニア又はアルキルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン等のアミン化合物が用いられる。これらを一基ないし数種混合する。アンモニアを用いる場合、0.5〜5.0mol/lが好ましい。また、メッキ液のpHは9〜14とすることが好ましい。

還元剤としては、ヒドラジン又はヒドラジニウム化合物の少くとも一種を用いる。ヒドラジニウム化合物としては、例えば硫酸とヒドラジン、塩酸

特開平3-288534(4)

ヒドラジンを加えることができる。特に、ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等のヒドラジニウム化合物を用いる場合、光沢のあるメッキ膜が安定して得られる。このとき、0.003〜0.05mol/lの濃度とするのが好ましい。

還元剤は、通常先に金属イオン、塩基、キレート剤を含む水溶液を調製後、その水溶液に別に調製した還元剤の水溶液を入れることにより加えられる。

キレート剤は、パラジウム及び銀イオンを安定化するためのものであり、メッキ液にキレート剤を加えておくことにより、安定した浴が得られる。

キレート剤としては、アミノ多価酸又はその塩の少なくとも一つが用いられる。その例としては、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントリアミン六酢酸等挙げることができ、それらを1種ないし数種加える。この時0.01〜1.0mol/lの濃度が適当である。このキレート剤を添加すること

によりPd-Ag合金の無電解メッキを円滑に行うことができる。

その他、一般の無電解メッキ浴に用いられる改良剤や安定化剤等の微量の添加剤も利用される。

本発明の製造方法において使用される無電解メッキ液は、安定な水溶液で構成される。好適な組成の組成をもつメッキ液の構成の仕方を次に示す。

a) パラジウム塩と銀塩とを合せた濃度が0.

001〜0.5mol/lの所定量のパラ

ジウム塩と銀塩を混合する。ただし、パラジウム塩に対する銀塩の比率は生成すべき

Pd-Ag合金メッキ膜のパラジウム対銀の比率よりも小さく維持する。

b) 0.01〜50mol/lの塩基を加える。

c) 0.001〜10mol/lのキレート剤を加えて、浴を安定化する。

d) 0.0005〜0.5mol/lの還元剤を加える。

メッキ液は、パラジウム及び銀の金属イオン、還元剤の濃度が高いと、或いはキレート剤、塩基

の濃度が低いと金属塩が自然に還元されて黒い金属粉末を析出する傾向を有する。また、逆の場合にはメッキ速度が下がり、実用的でなくなる。

メッキはメッキ液の温度を高めることにより実用的なメッキ速度が得られる。その温度は30〜85℃が適当であり、85℃を超える温度では浴が不安定になり、30℃未満ではメッキ速度が十分ではない。

メッキ速度は浴の組成、濃度、時間により変化するため、正確には測定できないが、通常1時間当たり2〜20μmの厚みで膜が形成される。

浸漬時間によりPd-Ag合金膜の膜厚が制御できるが、多孔質体の孔を完全に覆うにはある程度の厚みが必要であり、孔径の大きいものほど、より厚い膜厚を必要とする。例えば、0.5μmの平均孔径の多孔質体では数μmの膜厚が適当であり、0.5〜3時間の浸漬により製膜することが出来る。

膜は数百μmまで厚くしても光沢のある膜を呈している。

このように、多孔質体を無電解メッキ液に浸漬することにより前述の前処理によって形成されたPd、或いはPd及びAg上にPd-Ag合金を析出させ、多孔質体の表面側開口部(孔径の)を覆って連続したPd-Ag合金膜を形成させることができる。この際、マスキング等により必要な部分のみにPd-Ag合金膜を形成させるのが適当である。

なお、無電解メッキにおける上記に説明した事項以外の無電解メッキ液の他の条件、例えば添加剤など、及び無電解メッキの作業条件などは既に知られているとおりの条件によって行うことができる。

前記した無電解メッキにより得られたPd-Ag合金メッキ膜は、単相固溶体であり、X線回折から求めた合金の格子定数は、合金組成とともに単調に変化し、パラジウムと銀の各々の格子定数の中間の値を示している。膜の均質性はX線マイクロアナライザーによるPdとAgの微分析の結果からも確認された。

特開平3-288534(5)

前記メッキ膜は、基材との密着性を高めるために熱処理を行ってよい。熱処理は100～600℃で行なわれ、不純物の除去や均質化にも役立つ。

このように耐熱性多孔質体表面に無電解によりPd-Ag合金メッキ膜を形成したものは、水素分離膜として優れた性質を有する。

(作 用)

上述のように無電解メッキにより形成された耐熱性多孔質体表面にPd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜は、その膜の一方の側に水素を含む混合ガスを供給すると、その合金膜は水素のみを透過させ、分離膜の他方の側から純粋な水素が放出する。水素の透過速度は膜の両側の水素分圧の差に比例し、また温度が高い程増大する。

本発明による分離膜では、水素ガスの透過速度が大きく500℃圧力差3kg/cm²の場合、透過速度は約40cm³/cm²・minであり、従来の伸延法で製造したPd-Ag合金膜のその5～10倍に達する。また耐熱性多孔質体として耐熱性の高い材質を用いれば500℃を超える高温まで使用

することができるため、膜反応器に使用する場合にも有効であり、例えば、この水素透過膜を備えた反応容器内で水素を生成するメタノールの改質反応



を生じさせて、その反応系から膜を透過して水素を分離することにより、改質反応の水素収率を大幅に高め、同時に高純度の水素を発生させる高効率の膜反応器あるいは水素発生装置が製作できる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

0.2～0.4mmの孔径を持った、外径8mm×内径5mm×長さ60mmのステンレス鋼製未焼結多孔体チューブを用い、アセトン超音波洗浄をし、焼成後、チューブ両端をシリコンゴムで栓をした状態でSnCl₂、硝酸及びPdCl₂、硝酸による交互酸処理を行うことにより前記チューブ外表面

にパラジウム膜を析出させた。洗浄後、焼成した状態で次の無電解メッキ液に浸漬して無電解メッキを行った。

PdCl ₂ ・2H ₂ O	0.01 mol/l
AgNO ₃	0.001 mol/l
2Na ₂ EDTA	0.1 mol/l
DTPA	0.01 mol/l
NH ₄ OH	3.0 mol/l
H ₂ NNH ₂ ・H ₂ O	0.01 mol/l
pH	11.5
温度	50℃

浸漬時間2時間で光沢をもつPd-Ag合金メッキ膜をチューブの外表面に均一にメッキすることができた。

これにより得られたPd-Ag合金膜チューブ1とステンレス鋼製外管2とを二重管とした図1図に示すセルを製作し、試験装置とした。チューブ1のシールは黄銅製のジョイント3を用いた。これを電気炉に入れ、加熱しながら測定を行なった。

まず出口管5のバルブを開けて入口管4よりヘリウムガスを供給し5kg/cm²に保った状態で、チューブ1に取り付けたセッケン膜液量計により漏れをチェックしたが、まったくセッケン膜の動きはなくPd-Ag合金無電解メッキ膜はガスタイトな膜であることを確認した。次に入口管4より不純水素ガスを供給し、チューブ1内に送達する調整水素ガス出口管6から出る純水素ガスの流量を測定した。500℃、4kg/cm²の条件下で、出口管6から1kg/cm²の圧力を有する水素ガスが約400ml/min(換算40ml/cm²・min)の流量で放出した。

また、水素露点管で室温から500℃までの加熱・冷却を15回繰り返したが、亀裂・変形等はいずれも生じなかった。

実施例2

0.2～0.4mmの孔径をもつAl₂O₃多孔質体チューブ(外径8mm×内径5mm×長さ60mm)を用いて、実施例1に記載の方法でPd-Ag合金メッキ膜を形成した後、ジョイントのフエ

ルールをポリフッ化エチレンに変えて、同じ試験セルに固定して測定を行った。

A. E. O. 多孔質体チューブでは質糊製のフェルールを用いた場合にはシールで密封前に割れてしまうため、ポリフッ化エチレンを用いた。ポリフッ化エチレンでは耐圧性が不十分であるため、測定は200℃までとした。

200℃でH₂ガスのリークがないこと、及び不純水蒸気を供給して純水蒸気が約200 ml/minの流量で得られることを確認した。

(発明の効果)

本発明の水素分離膜は、亀裂の発生や変形が生じないものであり、強度も大きいだけでなく、高い温度でも耐久性があり、またPd-Ag合金膜を薄く形成することができるため、水素透過速度が大きく、工業使用に適している。

また、本発明の水素分離膜の製造方法では、均質なPd-Ag合金を主体とする膜を容易に製造することができ、亀裂の発生や変形を生じないPd-Ag合金を主体とする膜を製造することがで

特開平3-288534(6)

きる。無電解メッキによるため多孔質体が熱処理による影響を受けることなく、その材質もそれほど制限されることはない。

A. 図面の簡単な説明

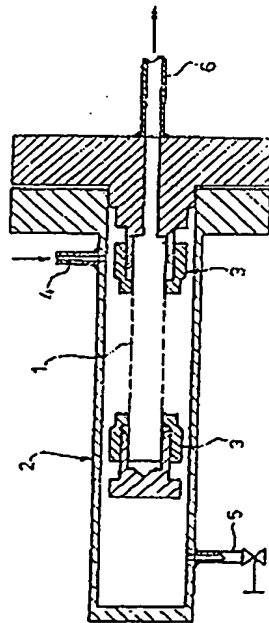
第1図は、本発明の実施例1で用いられた、Pd-Ag合金メッキ膜を有するセルを備えた試験装置を示し、第2図はメッキ液中の銀のモル比率と生成するPd-Ag合金メッキ膜中の銀のモル比率との関係を表わすグラフを示す。

- 1…Pd-Ag合金膜チューブ 2…外管
3…ジョイント 4…入口管
5…出口管 6…蒸気水素ガス出口管

代理人片岡士(8107)佐々木 清隆
(ほか3名)



第1図



第2図

